

8)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-076269

(43)Date of publication of application : 06.04.1988

(51)Int. CL

H01M 8/24

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 61-221213

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 18.09.1986

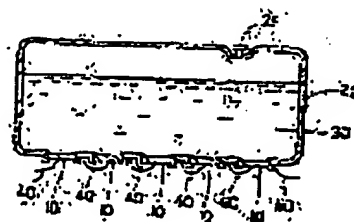
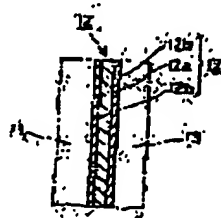
(72)Inventor : MOCHIZUKI MASAJI
KONO TADASHI
YOSHIKAWA HIROKAZU
KITAGAWA SATOSHI
TSUKUI TSUTOMU
SHIMIZU TOSHIO

(54) ROOM TEMPERATURE TYPE ACID METHANOL FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To ensure ion conductivity between a positive electrode and a negative electrode and to obtain high voltage by using a composite film obtained by arranging polystyrene sulfonic acid graft polymer films on both sides of a cation exchange film as an electrolyte, and connecting unit cells in series.

CONSTITUTION: An electrolyte layer 12 is formed with a composite film 12c obtained by arranging polyester sulfonic acid graft polymer films 12b on both sides of a cation exchange film 12a. The polystyrene sulfonic acid graft polymer film 12b and the cation exchange film 12a are insoluble against fuel 30. A plurality of unit cells each of which has the electrolyte layer 12 are mounted in one fuel bath 20. The unit cells 10 connected in series generate no short circuit caused by electrolyte and no voltage drop. Therefore, high voltage methanol fuel cell can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁 (J P) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-76269

⑬ Int. Cl. 4 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)4月6日
H 01 M 8/24 Z-7623-5H
8/02 E-7623-5H
8/10 7623-5H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 常温型酸性メタノール燃料電池

⑯ 特 願 昭61-221213

⑰ 出 願 昭61(1986)9月18日

⑱ 発 明 者 望 月 正 司 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
⑲ 発 明 者 河 野 正 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
⑳ 発 明 者 吉 川 博 和 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
㉑ 発 明 者 北 川 聡 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
㉒ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
㉓ 代 理 人 弁理士 三 輪 敏 雄
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

常温型酸性メタノール燃料電池

2. 特許請求の範囲

(1) 空気極としての正極と、メタノール極としての負極と、上記正極と負極との間に配置する電解質層とを備えた電池素子を、燃料槽に正極が燃料槽外部の空気に接触し、負極が燃料槽内部の燃料と接触し得るように取り付けてなる常温型酸性メタノール燃料電池であって、電解質として陽イオン交換膜の両面に燃料に対して不溶性のポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成してなる複合膜を用い、電池素子を同一の燃料槽に対して複数個取り付け、該複数個の電池素子を直列に接続したことを特徴とする常温型酸性メタノール燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

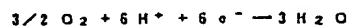
(産業上の利用分野)

本発明は常温型酸性メタノール燃料電池に関する。

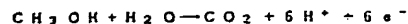
(従来の技術)

常温型酸性メタノール燃料電池においては、正極、負極ともに一般に白金系触媒が用いられ、正極は空気中の酸素を、負極はメタノール (CH_3OH) と水との混合物を反応物質としており、正極は空気極、負極はメタノール極と呼ばれている。そして、その放電反応は、

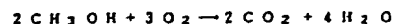
正極では



負極では



であり、電池全体としては、下記に示す通りである。



そして、上記放電反応の結果、正極では水が発生し、負極では炭酸ガスが発生する。

ところで、このような常温型酸性メタノール燃料電池においては、電解質として従来は硫酸またはリン酸が用いられ、これらを燃料 (メタノールと水の混合液) の中に溶解していた (例えば、特

開昭61-107666号公報)。

しかし、このように電解質が燃料中に溶解していると、高電圧を取り出すべく、同一の燃料槽に対して2個以上の電池素子を取り付け、それらの電池素子間を直列に接続すると、電池素子間に液絡現象が生じ、放電電圧が液絡が生じないと仮定した場合に比べて低くなるという問題がある。そのため、電圧低下の生じない電池を得るには、燃料を共通にしない構造をとるか、あるいは液抵抗が大きくなるような構造をとる必要があり、電池のコストが高くなる欠点があった。また、硫酸、リン酸などは一般に腐食性であり、電池構成部材に耐食性の大きい材料を用いる必要があると共に、安全性を確保する上から腐液の生じない構造にする必要があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は電解質を燃料に対して不溶化することによって、燃料への電解質の溶解を事実上なくし、複数個の電池素子を同一の燃料槽に取り付け、電池素子間に液絡が生じないようにし、か

本発明において、陽イオン交換膜としては、例えば、ポリスチレンからなる長鎖の重合体にジビニルベンゼンによって架橋を行い三次元網目状とし、酸性型とするために硫酸処理を行ってスルホン基を導入した高分子材料で作製されたものが用いられる。これらはその分子構造中にポリスチレン基を有するので、該陽イオン交換膜を基体にしてスチレンスルホン酸をグラフト重合させることができ、陽イオン交換膜を基体としてその両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成することができる。

(実施例)

つぎに本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

第1～2図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の一実施例における電池素子を示すもので、第1図はその要部拡大断面図、第2図は全体の部分断面図である。第3図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の一例を示す概略断面図である。

まず、第2図に基づき電池素子について説明す

特開昭63-76269 (2)

つ電解質の柔軟性を利用して、正極、負極間のイオン伝導性を確保して、1個の燃料槽でも高電圧を取り出し得る常温型酸性メタノール燃料電池を提供したものである。

すなわち、本発明では、陽イオン交換膜の両面に燃料に対して不溶性でかつプロトン伝導性を有するゲル状のポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成して、これを電解質層として正極と負極との間に配置することにより、電解質の不溶性化を達成し、電池素子を同一の燃料槽に対して複数個取り付けても液絡による電圧低下が生じないようにして、高電圧を取り出し得るようにしたものである。そして、上記ポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜がゲル状であることを利用して、正極と陽イオン交換膜との間および陽イオン交換膜と負極との間を上記ゲル状のグラフト重合膜で隙間なく埋め、グラフト重合膜を電極に密着させることによって、電解質を不溶化しても、電極間のイオン伝導を十分に確保できるようにしたのである。

と、11は空気極としての正極、12は電解質層、13は負極、14は正極側の集電体、15は負極側の集電体、16は正極側の導線、17は負極側の導線である。

正極11は活性炭素繊維不織布を基体とし、これに触媒としての白金黒をカーボンと混合してテフロン(商品名)ディスパージョンで練って塗布し、乾燥後、テフロンディスパージョンを焼結して作製したものである。電解質層12は、第1図に示すように、陽イオン交換膜12aの両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12bを形成してなる複合膜12cからなり、ポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12bにプロトン伝導性を持たすために、ポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12bを形成後、約3 mol/lの硫酸に浸漬して、グラフト重合膜12bのスルホン酸基の Na^+ を H^+ に置き換えている。なお、本実施例で用いられた陽イオン交換膜はポリスチレンスルホン酸系のもので、厚さは約0.5mmであり、上記陽イオン交換膜12aに形成されたグラフト重合膜12bは両面とも

特開昭63-76269 (3)

に厚さ約 0.2mm である。負極13は活性炭繊維不織布を基体とし、これに触媒としての白金-ルテニウム系をカーボンと混合しテフロンディスページョンで被覆し、乾燥後、テフロンディスページョンを焼結して作製したものである。正極側の集電体14は、カーボン板または金属板よりなり、正極11に接する部分は集電および強度上許容される限りくり抜いて空洞14aを形成し、正極11ができる限り広い面積で空気と接触できるようにしている。また、負極側の集電体15は、カーボン板よりなり、その負極13と接触する側の面は平行な溝15aを多数設け、負極13の反応面への燃料の供給を容易にすると共に負極13で生成する炭酸ガスが抜け出しやすくしている。

電池は第3図に示すように、上記電池素子を1箇の燃料槽に対して複数個取り付け、それらの電池素子間を直列に接続したものである。図中、10は電池素子であり、この第3図をはじめ、電池を示す各図においては、電池素子10は簡略化のため詳細は示さず、全体を概略的に示している。20は

燃料槽であり、この燃料槽20は例えばポリプロピレンで成形されたものである。21は燃料の注入栓で、負極13で生成する炭酸ガスの排出栓としての役割も兼ねており、栓の穴部分に気液分離膜をはり付け、ガスは通すが液滴は槽外に排出しないようにしている。30は燃料であり、この燃料30はメタノールを水で希釈したものである。そして、電池素子10の取り付けにあたっては、正極11が燃料槽20外部の空気と接触し、負極13が燃料槽20内部の燃料30に接触するようにしている。また、図中の40は電池素子10間を直列に接続する導線であり、この導線40は第2図に示す電池素子10の正極側の導線16とそれに接続する電池素子10の負極側の導線17とを結線したものである。

電解質層12を構成する複合膜12c、つまり陽イオン交換膜12aの両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12bを形成した複合膜12cは、ポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12b、陽イオン交換膜12aとも燃料に対して不溶性なので、この電解質層12を有する電池素子を1箇の燃料槽

に対して複数個取り付け、それらの電池素子を直列に接続しても、電池素子間に液絡が生じず、したがって電圧低下がなく、高電圧を取り出し得るメタノール燃料電池を得ることができる。

また、陽イオン交換膜の両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成した複合膜は、電池素子に組み込み、その電池素子を燃料槽に取り付け、締め付けると、グラフト重合膜がゲル状で柔軟性を有するので、グラフト重合膜が必要変形して、正極と陽イオン交換膜との隙間および陽イオン交換膜と負極との隙間をほとんど埋める。そして、燃料槽内に燃料が注入され、燃料中の水がグラフト重合膜まで拡散してくると、グラフト重合膜は水を吸収して膨潤し、それによって正極や負極との間に残っている隙間が完全に埋まるようになる。

第4図は陽イオン交換膜の両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成するためのグラフト重合に使用された装置の概略を示す図である。グラフト重合膜の形成は、次に示すように行わ

れる。グラフト重合液はスチレンスルホン酸ナトリウム 100重量部と架橋剤としてノナエチレングリコールジメタクリレート33.3重量部を含んだ水溶液に重合促進剤として過硫酸アンモニウムを加えて調製される。このグラフト重合液50の入った容器51をヒータ52で約40℃に加温し、この容器51に表面が平滑で傷のないガラス板53を入れ、ついで陽イオン交換膜12aを気泡が残らないように注意しながら重合液に浸し、陽イオン交換膜12aの両面を重合液50で濡らして、ガラス板53の上に置く。そして、その上に同様なガラス板54を置く。こうすることによって、陽イオン交換膜12aの両面にグラフト重合液50が薄い層状に張り、液温度を60℃に上げ2時間加熱を続けると陽イオン交換膜12a上でグラフト重合が起こり、第1図に示すような陽イオン交換膜12aとポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12bが一体となった複合膜12cが形成される。このグラフト重合膜12bの膜厚は重合時に陽イオン交換膜12aとガラス板53、54との間に張ったグラフト重合液の厚さに等しい。グラ

特開昭63-76269 (4)

フト重合後、ゲル状に重合化した重合液を機械的に割り、ガラス板53、54間に挟まれた陽イオン交換膜12aとポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜とが一体になった複合膜を取り出す。ついで、この膜を約3 mol/lの硫酸に浸漬してグラフト重合膜中のスルホン基のナトリウムイオンをプロトンに置き換え、プロトン伝導性にし、それを電解質層12として第2図のように正極11と負極13との間に配置する。

第5図は、燃料槽への電池素子の取り付け状態の詳図を示す図である。

この第5図に基づいて電池素子10の燃料槽20への取り付けを説明すると、燃料槽20の底部20aには穴20bがあけられており、電池素子10はこの穴20bによって燃料槽20内部の燃料30と負極13とが接触し得るように燃料槽20に取り付けられる。具体的には、燃料槽20の底部20a外面と電池素子10の負極側の集電体15の周縁部との間にリング状のゴムパッキング60が介在するようにし、また正極側の集電体14の周縁部と押え部材61の押部61b内

面との間にもリング状のゴムパッキング62が介在するようにし、ネジ63で押え部材61を燃料槽20の底部20aに取り付ける。なお、このようなネジ止めが可能ないように押え部材61の本体部分61aと燃料槽20の底部20aにはネジ穴が設けられている。このようなネジ止めによる締め付けによって、前述のように、ゲル状のポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12bは変形して正極11および負極13に密着して隙間を埋め、プロトンの移動を良好にする。

第6図および第7図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の他の例を示すもので、第6図は角形の燃料槽20の側面下部に多数の電池素子10を取り付け、それらを直列に接続した状態を示す図略斜視図であり、第7図は円筒形の燃料槽20の側面下部に多数の電池素子10を取り付け、それらを直列に接続した状態を示す図略斜視図である。

つぎの第1変は、第3図、第6図および第7図に示した電池構造で、それぞれ1個の燃料槽に対して10個の電池素子を取り付け、それらの電池素

子間を直列に接続したときの電池電圧を示すものである。第3図に示す構造の電池を第1実施例、第6図に示す構造の電池を第2実施例、第7図に示す構造の電池を第3実施例とする。

第 1 表

電 池	電池構造	電 圧 (V)
		60℃、1.0 mA/cm ²
第1実施例	第3図	6.15
第2実施例	第6図	5.97
第3実施例	第7図	5.83
電池素子が1個の電池		0.63

第1表に示すように、10個の電池素子を1個の燃料槽に取り付けた本発明の第1実施例、第2実施例、第3実施例の電池の電圧は、燃料槽に1個

の電池素子を取り付けた電池の電圧を10倍にした値に比べて僅かに低い。この僅かな差は、直列接続した導線などの抵抗による電圧降下の総和と考えられ、液絡による電圧降下はほとんどないものと考えられる。なお、例えば第3図のような構造で、10個の電池素子を取り付け、電解質として3 mol/lの硫酸を入れた電池では、液絡によって電圧が2.5~4.9 Vと変動し、かつ電圧そのものも小さかった。

以上の結果より明らかなように、本発明では、液絡による電圧低下のおそれがないため、同一の燃料槽に複数個の電池素子を取り付け、これを直列に接続して用いることができるようになった。したがって、直列に接続する電池素子の各々に1つつづ専用の燃料槽を準備したり、液絡の影響を小さくするため実効液間距離を大きくする電池構造、つまり大きな燃料槽を備える電池構造をとる必要がなくなったため、複数個の電池素子を直列に接続して高電圧を取り出すにあたって、著しくコストの低減を図ることができるようになった。

特開昭63-76269 (5)

(発明の効果)

以上説明したように、本発明では、陽イオン交換膜の両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成した複合膜を電解質として用いることによって、電解質の燃料に対する不溶化を達成し、電極間の良好なイオン伝導性を確保しつつ、液路が生じないようにし、同一の燃料槽に複数個の電池素子を取り付け、それらの電池素子間を直列に接続することにより、液路による電圧低下がなく、高電圧を取り出し得るメタノール燃料電池を提供することができ、高電圧の取り出しに際して、著しいコスト低減を実現することができた。

4. 図面の簡単な説明

第1～2図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池における電池素子の一例を示すもので、第1図はその要部拡大断面図、第2図は全体の部分断面図である。第3図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の一例を示す概略断面図である。第4図は陽イオン交換膜の両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成するためのグラフ

ト重合にあたって使用された装置の概略断面図である。第5図は燃料槽への電池素子の取付部を示す要部詳細断面図である。第6図および第7図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の他の例を示す概略斜視図である。

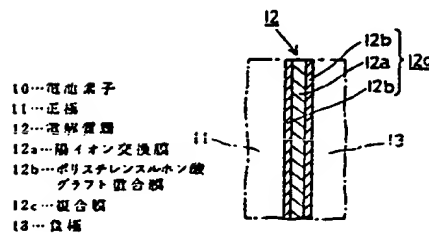
10…電池素子、 11…正極、 12…電解質層、
12a…陽イオン交換膜、 12b…ポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜、 12c…複合膜、
13…負極、 20…燃料槽、 30…燃料、
40…導線

特許出願人 日立マクセル株式会社

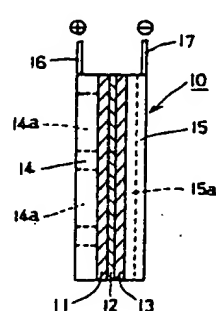
代理人 弁理士 三輪 敏雄



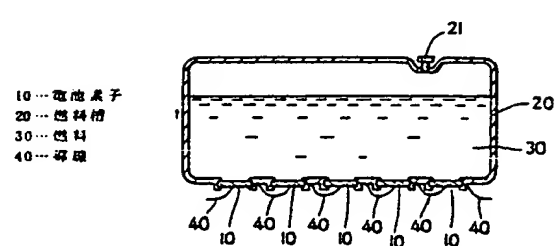
第 1 図



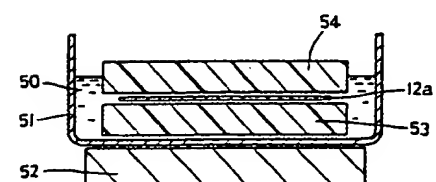
第 2 図



第 3 図



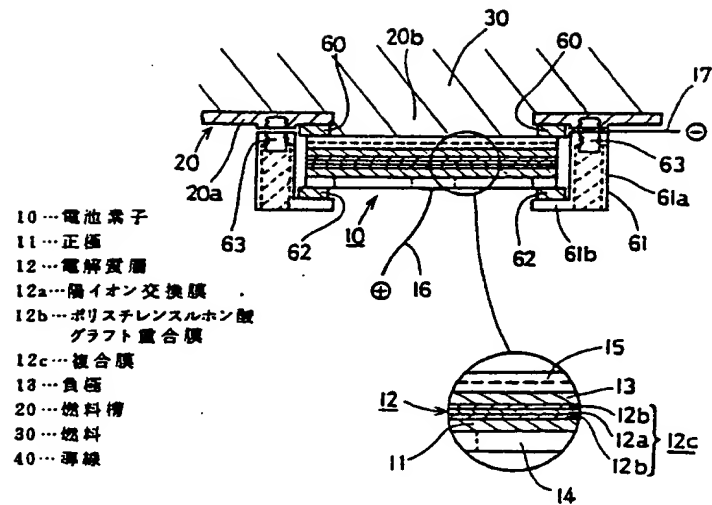
第 4 図



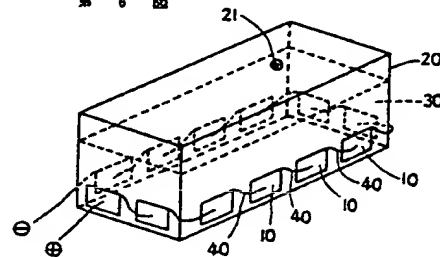
12a…陽イオン交換膜

特開昭63-76269 (6)

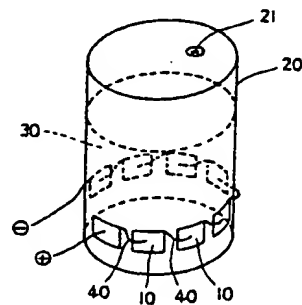
第 5 図



第 6 図



第 7 図



特開昭63-76269(7)

第1頁の続き

②発明者 津久井 勸

茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

②発明者 清水 利男

茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内